

(12) NACH DEM VERFAHREN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

Rec'd PCT/PTO 27 MAY 2005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/048308 A2(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 51/09,  
53/08, 27/02, B01D 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013384

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. November 2003 (27.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 55 648.2 28. November 2002 (28.11.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-  
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MICHL, Harald,  
[DE/DE]; Ludwig-Ganghofer-Strasse 23, 84556 Kastl  
(DE). RAMGRABER, Franz [DE/DE]; Piracher Strasse  
26a, 84489 Burghausen (DE).(74) Anwälte: RIMBÖCK, Karl-Heinz usw.; Wacker-Chemie  
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737  
München (DE).

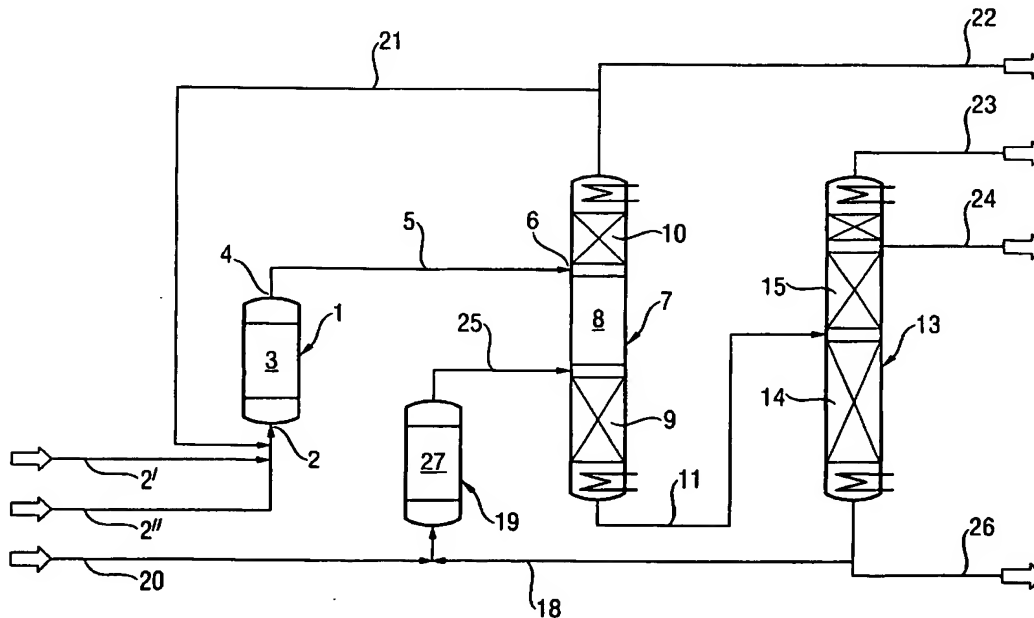
(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR HYDROLYTICALLY OBTAINING A CARBOXYLIC ACID AND ALCOHOL FROM  
THE CORRESPONDING CARBOXYLIC ESTER(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HYDROLYTISCHEN GEWINNUNG EINER CARBONSÄURE  
UND ALKOHOL AUS DEM ENTSPRECHENDEN CARBONSÄUREESTER

(57) Abstract: The invention relates to a method and device for carrying out the improved hydrolytic cleavage of carboxylic esters in the corresponding carboxylic acid and alcohol. According to the invention, at least a portion of the water required for hydrolysis is replaced by a recycled mixture containing carboxylic acid and water that results from the hydrolysis of carboxylic ester already converted during the method.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur verbesserten hydrolytischen Spaltung von Carbonsäureestern in die entsprechende Carbonsäure und Alkohol, wobei zumindest ein Teil des zur Hydrolyse notwendigen Wassers durch ein rückgeführtes Gemisch enthaltend Carbonsäure und Wasser ersetzt wird, das aus der Hydrolyse bereits im Verfahren umgesetzten Carbonsäureesters resultiert.

**Verfahren und Vorrichtung zur hydrolytischen Gewinnung einer Carbonsäure und Alkohol aus dem entsprechenden Carbonsäureester**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine  
5 Vorrichtung zur verbesserten hydrolytischen Spaltung von Carbonsäureestern in die entsprechende Carbonsäure und Alkohol, wobei zumindest ein Teil des zur Hydrolyse notwendigen Wassers durch ein rückgeführtes Gemisch enthaltend Carbonsäure und Wasser ersetzt wird, das aus der Hydrolyse bereits im Verfahren  
10 umgesetzten Carbonsäureesters resultiert.

Die Umkehrung der Veresterung ist die Hydrolyse der Carbonsäureester in Carbonsäure und Alkohol. Die säurekatalysierte Hydrolyse ist wie die Veresterung selbst eine  
15 Gleichgewichtsreaktion. Carbonsäureester werden in der chemischen Industrie beispielsweise als Lösungsmittel oder Weichmacher eingesetzt oder fallen in verschiedenen Reaktionen als Neben- oder Hauptprodukte an. Beispielsweise ist Methylacetat ein typisches Nebenprodukt in der Herstellung von  
20 Polyvinylalkohol. Gemische enthaltend Methylacetat, die bei der Herstellung von Polyvinylalkohol anfallen, enthalten neben einer kleinen Menge von leichtsiedenden Substanzen wie beispielsweise Acetaldehyd, ein azeotropes Gemisch von Methylacetat und Methanol. Gemische der beschriebenen  
25 Zusammensetzung sind wirtschaftlich nicht oder nur schwer ohne weitere Aufreinigung oder Spaltung (Hydrolyse) der Carbonsäureester in die Edukte zu verwerten.

Die Hydrolyse der Carbonsäureester kann diskontinuierlich oder  
30 kontinuierlich durchgeführt werden. Hierzu eignen sich ein Reaktor in Verbindung mit einer konventionellen Destillation oder eine Reaktiv-Destillationskolonne. Die Verwendung eines Reaktors in Verbindung mit einer Destillationskolonne für die Hydrolyse von Methylacetat ist beispielsweise in der  
35 Patentschrift US 4,352,940 beschrieben. Das dort beschriebene Verfahren zur Hydrolyse von Methylacetat ist unter anderem nachteilhaft, da die Ausbeuten klein und mehrere Destillationsstufen nötig sind. Zudem treten Korrosionen durch

die Verwendung von Schwefel- oder Salzsäure als homogene Katalysatoren auf.

Die Patentschrift US 5,113,015 beschreibt ein Verfahren zur Hydrolyse von Methylacetat, bei dem Methylacetat und Wasser mit einer Katalysatorpackung in einer Destillationskolonne in Kontakt gebracht werden, wodurch Methylacetat in Essigsäure und Methanol hydrolysiert und das Reaktionsgemisch in der Trennkolonne gleichzeitig zumindest teilweise aufgetrennt wird.

Die Patentschrift US 5,770,770 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur Hydrolyse eines Methylacetatgemisches in einer Reaktiv-Destillationskolonne, wobei die Hydrolyse eines Methylacetatstroms enthaltend mindestens 50 Gew.-% Methylacetat in einer Reaktionszone aufweisend eine Ionentauscherpackung stattfindet. Das Methylacetatgemisch und Wasser werden in entgegengesetzter Richtung über die Ionentauscherpackung gefördert. Nicht umgesetztes Methylacetat und Wasser werden in die Reaktionszone rezykliert. Die Hydrolyseprodukte werden aus der Bodenfraktion abgetrennt. Die Verunreinigungen werden wieder in die Reaktionszone zurückgeführt.

Die Lehre der Patente, US 5,113,015 und US 5,770,770, ist die Verwendung von stark sauren Ionentauschern als Katalysatoren für die Hydrolyse von Carbonsäureestern. In der Patentschrift US 5,770,770 wird weiterhin beschrieben, das Ionentauschermaterial vorzugsweise in Form von Raschig-Ringen einzusetzen, wohingegen in US 5,113,015 das Katalysatormaterial vorzugsweise in Form von Matten verwendet wird. Als Katalysatorpackungsmaterial können nachgiebige, offenmaschige Stoffe, wie beispielsweise Drahtgewebe, starre, zelluläre Monolithe aus Stahl, Polymeren oder keramischem Material, sowie wellenförmigen Metall-, Kunststoff- oder Keramikplatten verwendet werden.

Die zuletzt beschriebenen Verfahren, welche nur eine einzige Reaktiv-Destillationskolonne verwenden, weisen den Nachteil auf, dass Methylacetat nur teilweise hydrolysiert wird. Der

Eduktstrom bedingt den Einsatz von wenigstens einer zusätzlichen Reinigungsstufe. Weiterhin ist es nachteilhaft, dass Metallionen aus dem zuströmenden Methylacetat den Katalysator in der Reaktiv-Destillationskolonne deaktivieren, was zu geringen Standzeiten derartiger kontinuierlicher Anlagen führt.

In der europäischen Offenlegungsschrift EP 1 220 825 A2 wird ein Verfahren beschrieben, in dem der den Carbonsäureester enthaltende Zulaufstrom zuerst in einen Vorreaktor geleitet wird, in welchem der Carbonsäureester in Gegenwart von Wasser mit einem ersten Katalysator in Kontakt gebracht wird, wodurch der Carbonsäureester teilweise in die Hydrolyseprodukte gespalten wird. Das Reaktionsgemisch aus dem Vorreaktor wird in eine Reaktiv-Destillationskolonne geleitet und mit einem zweiten Hydrolyse-Katalysator kontaktiert zwecks wenigstens teilweiser Umsetzung des verbleibenden Carbonsäureesters in die entsprechende Carbonsäure und Alkohol.

Das in EP 1 220 825 beschriebene Verfahren hat den Vorteil, dass eine höhere Umsatzungsrate erzielt werden kann als bei den zuvor genannten Verfahren. Weiterhin ist durch die Verwendung eines Vorreaktors die Standzeit der Reaktiv-Destillationskolonne verbessert, da Katalysatorgifte, wie beispielsweise Metallionen, vornehmlich im Vorreaktor verbleiben. Die Wahl der Korngröße des eingesetzten Katalysatormaterials im Vorreaktor ist weniger eingeschränkt als für die in der Reaktiv-Destillationskolonne vorteilhaft eingesetzten Katalysatorpackungen.

Selbst wenn von einer erhöhten Rückführung von methylacetatreichem Kopfstrom der Reaktiv-Destillationskolonne auf den Vorreaktor ausgegangen wird, ist die Kapazität unter Verwendung einer bestehenden Struktur aufgrund der fixierten Geometrie des Reaktionsteils der Reaktiv-Destillationskolonne beschränkt.

Das in EP 1 220 825 beschriebenen Verfahren hat weiterhin den Nachteil, dass, wenn der Zustrom von Carbonsäureester den entsprechenden Alkohol enthält, das chemische Gleichgewicht der sauer katalysierten Hydrolyse zu Ungunsten der Produkte im Reaktionsteils der Reaktiv-Destillationskolonne verschoben wird.

Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe, ein verbessertes Verfahren sowie eine Vorrichtung zur sauer katalysierten Hydrolyse von Carbonsäureestern mittels einer Reaktiv-Destillationskolonne bereitzustellen. Weiterhin ist es Ziel dieser Erfindung, hohe Umsetzungsraten von Carbonsäureestern in Alkohol und Carbonsäure zu erzielen unter gleichzeitigem Einsatz von Mischungen des Carbonsäureesters mit dem entsprechenden Alkohol in variablen Zusammensetzungen.

Die Aufgabe dieser Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur sauer katalysierten Hydrolyse eines Carbonsäureesters in die entsprechende Carbonsäure und den entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Wasser, wobei ein Einlassstrom enthaltend den Carbonsäureester mit Wasser vermischt in einen ersten Vorreaktor aufweisend einen Hydrolyse-Katalysator geleitet wird, wodurch der Carbonsäureester zumindest teilweise in die Hydrolyseprodukte gespalten wird, das Reaktionsgemisch aus dem ersten Vorreaktor abgezogen und wenigstens teilweise in eine Reaktiv-Destillationskolonne enthaltend einen Hydrolyse-Katalysator geleitet wird, wodurch der Carbonsäureesterstrom enthaltend Wasser weiter in Carbonsäure und Alkohol umgesetzt und zeitgleich wenigstens teilweise in die Komponenten getrennt wird, wobei die leichter flüchtigen Verbindungen bzw. leichtsiedenden Carbonsäureester enthaltenden Mischungen zumindest teilweise als Destillat, beispielsweise als Kopffraktion, abgezogen werden und die schwerer flüchtigen Verbindungen sich wenigstens teilweise als Bodenfraktion sammeln, die in eine weitere Destillationskolonne geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Carbonsäure aus der Bodenfraktion oder aus der unteren Rektifikationszone der Destillationskolonne teilweise mit weiterem Carbonsäureester

vermischt einem zweiten Vorreaktor enthaltend einen Hydrolyse-Katalysator zugeführt wird, das Reaktionsgemisch aus diesem zweiten Vorreaktor abgezogen und wenigstens teilweise in die Reaktiv-Destillationskolonne geführt wird.

5

Als Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne wird hiermit jede der Reaktiv-Destillationskolonne oberhalb der Reaktionszone inklusive dem vollständigen Kondensationssystem der Reaktiv-Destillationskolonne entnommene Fraktion, wie  
10 beispielsweise ein Seitenabzug oder eine durch Partialkondensation entnommene Fraktion, ein Teilstrom oder die vollständige Kopffraktion sowie Fraktionen derselben, definiert.

15 Vorteilhaft wird zumindest ein Teil der Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne wenigstens einer weiteren Destillationskolonne zugeführt und wenigstens teilweise in die Komponenten aufgetrennt. Eine oder mehrere nachgeschaltete Trennstufen werden vorzugsweise dann eingesetzt, wenn das  
20 resultierende Reaktionsgemisch möglichst vollständig in die einzelnen Komponenten getrennt werden soll. Die Bodenfraktion oder eine Fraktion aus der unteren Rektifikationszone, vorzugsweise eine Fraktion aus der unteren Hälfte der Rektifikationszone dieser Destillationskolonne enthaltend die  
25 resultierende Carbonsäure und Wasser werden zumindest teilweise dem zweiten Vorreaktor zugeführt, wobei diese zuvor mit neu zugeführten Carbonsäureester oder mit dem direkt anfallenden oder mittels weiterer Trennschritte an Carbonsäureester aufkonzentrierten Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne  
30 enthaltend noch nicht umgesetzten Carbonsäureester, das ursprünglich dem Einlass des ersten Vorreaktors zugeführt wurde, gemischt werden können.

Vorteilhaft ist bei der Mischung der wässrigen Carbonsäure aus  
35 der Bodenfraktion der Destillationskolonne oder einer Fraktion aus der unteren Rektifikationszone, dass dieser Strom bereits eine erhöhte Temperatur von 50 bis 150 °C aufweist und beim Vermischen mit dem Strom enthaltend Carbonsäureester vor

Eintritt in den zweiten Vorreaktor die resultierende Mischung bereits auf Temperaturen von 50 bis 100°C erwärmt. Somit ist es nicht notwendig, dem Verfahren zur Erwärmung des Zulaufs des zweiten Vorreaktors erneut Energie in Form von Wärme zuzuführen.

Vorteilhaft kann der Carbonsäureesterstrom auf den Gesamtprozeß, der einem oder beiden Vorreaktoren zugeführt wird, mit wenigstens einer aequimolaren Menge Wasser vermischt werden. Zweckmäßigerweise liegt das molare Verhältnis zwischen Carbonsäureester und Wasser zwischen 1:1 und 1:15, vorzugsweise zwischen 1:2 und 1:10 und besonders bevorzugt zwischen 1:4 und 1:8.

Die Hydrolysereaktion kann auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bevorzugt wird das Gemisch aus Carbonsäureester und Wasser auf eine Temperatur zwischen 30 und 120°C, besonders bevorzugt auf 50 bis 100°C erwärmt, da das Hydrolysegleichgewicht bei erhöhten Temperaturen vorteilhaft auf die Seite der Produkte Carbonsäure und Alkohol verschoben und die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert wird. Die Auswahl der Temperatur wird wesentlich von der thermischen Stabilität des Ionenaustauschers geprägt.

Besonders vorteilhaft wird die Reaktiv-Destillationskolonne so gefahren, dass die Carbonsäure und wenigstens ein Teil des Wassers und des Alkohols in der Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne zurückbleiben. Dabei erfolgt die Einleitung des Reaktionsgemisches aus dem ersten Vorreaktor in die Reaktiv-Destillationskolonne vorzugsweise an einem Punkt im oberen Drittel der Katalysatorzone oder oberhalb der Katalysatorzone und unterhalb der oberen Rektifikationszone in die Reaktiv-Destillationskolonne. Im Falle der Hydrolyse höhersiedender Carbonsäuren, die ein leichtsiedendes wasserreiches, meist ternäres Azeotrop ausbilden, wie beispielsweise Isobutylacetat, empfiehlt sich vorteilhaft die Einspeisung an einem Punkt unterhalb der Reaktionszone und oberhalb der unteren Rektifikationszone oder im oberen Drittel



der unteren Rektifikationszone. Das Reaktionsgemisch aus dem zweiten Vorreaktor wird vorteilhaft unterhalb der Reaktionszone und oberhalb der unteren Rektifikationszone oder im Falle der Hydrolyse höhersiedender Carbonsäuren, die ein wasserreiches, meist ternäres Azeotrop ausbilden vorteilhaft im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone eingespeist. Die anfallende Bodenfraktion, welche beispielsweise Alkohol, Wasser und Carbonsäure enthält, wird einer weiteren Destillationskolonne zugeführt, in welcher das Gemisch weiter aufgetrennt wird.

Das Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne kann direkt oder nach Durchlaufen weiterer Trenn- oder Destillationsstufen teilweise dem ersten Vorreaktor, dem zweiten Vorreaktor oder beiden Vorreaktoren zugeführt werden, um den im Destillat gegebenenfalls noch enthaltenen Carbonsäureester weiter umzusetzen. Eine solche Rückführung des Destillats der Reaktiv-Destillationskolonne erlaubt die Kapazität der Anlage wesentlich zu steigern.

Aufgrund des üblicherweise ansteigenden Gehalts an leichtsiedenden Verunreinigungen, die am Kopf der Reaktiv-Destillationskolonne zumindest teilweise ausgeschleust werden, und des zur Katalysatorzone hin ansteigenden Wassergehalts bei einem vorzugsweise oberhalb der Katalysatorzone angeordneten Zulaufs in die Reaktiv-Destillationskolonne ist es vorteilhaft, das Destillat der oberen Rektifikationszone, die oberhalb der Katalysatorzone angeordnet ist, vorzugsweise in deren unterem Drittel, zu entnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft kontinuierlich betrieben, d.h. Carbonsäureester und Wasser werden kontinuierlich in den ersten Vorreaktor geleitet und das resultierende Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem ersten Vorreaktor abgezogen und in die Reaktiv-Destillationskolonne geleitet, in der nicht umgesetzter Carbonsäureester größtenteils in seine Hydrolyseprodukte umgesetzt wird, wobei die Hydrolyseprodukte kontinuierlich im Destillat, in der Kopffraktion und in der Bodenfraktion abgezogen werden und

vorzugsweise das Destillat direkt oder nach dem Durchlaufen weiterer Trenn- oder Destillationsstufen zur Aufkonzentrierung des Carbonsäureesters kontinuierlich erneut dem ersten Vorreaktor, dem zweiten Vorreaktor oder beiden Vorreaktoren  
5 zugeführt, die Bodenfraktion ebenfalls kontinuierlich einer Destillationskolonne zugeführt und die wässrige Carbonsäure in der Bodenfraktion oder einer Fraktion aus der unteren Rektifikationszone, vorzugsweise aus der unteren Hälfte der unteren Rektifikationszone, dieser Destillationskolonne  
10 vermischt mit Carbonsäureester zumindest teilweise dem zweiten Vorreaktor zugeführt wird. Der zugeführte Volumenstrom pro Einheitsvolumen Hydrolyse-Katalysator in beiden Vorreaktoren liegt vorteilhaft zwischen  $0,1 - 15 \text{ h}^{-1}$ , vorzugsweise  $0,5 - 8 \text{ h}^{-1}$  und besonders bevorzugt zwischen  $1 - 4 \text{ h}^{-1}$ .

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur sauer katalysierten Hydrolyse eines Carbonsäureesters in die entsprechende Carbonsäure und den entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Wasser, enthaltend

- 20 a) einen ersten Vorreaktor 1 enthaltend einen Hydrolyse-Katalysator mit wenigstens einer Einlassleitung 2 zur Einspeisung eines Fluidstroms enthaltend den Carbonsäureester, Leitung 2', und Wasser, Leitung 2'', sowie wenigstens einem Auslass 4, zur Abführung des  
25 Reaktionsgemisches,
- b) wenigstens eine Heizvorrichtung zum Heizen des Einlassstroms, Leitung 2, des ersten Vorreaktors 1, oder von beiden,
- 30 c) einen zweiten Vorreaktor 19 enthaltend einen Hydrolyse-Katalysator mit mindestens einem Einlass für einen Fluidstrom enthaltend zumindest teilweise die wässrige Carbonsäure aus der Bodenfraktion oder einer Fraktion aus der unteren Rektifikationszone 14 der Destillationskolonne 13, Leitung 18, weiterhin vermischt mit einem  
35 Carbonsäureesterstrom, Leitung 20, und mindestens einem Auslass, Leitung 25,
- d) eine Reaktiv-Destillationskolonne 7 enthaltend eine Katalysatorzone 8 aufweisend einen Hydrolyse-Katalysator

mit einem Einlass 6 verbunden mit dem ersten Vorreaktor 1, einem Einlass verbunden mit dem zweiten Vorreaktor, Leitung 25, wobei die Katalysatorzone 8 zwischen einer unteren Rektifikationszone 9 und einer oberen Rektifikationszone 10 angeordnet ist,

- e) am Destillationskopf oder am Kondensationssystem der Reaktiv-Destillationskolonne angeschlossene Leitung 22 zur Abführung der Kopffraktion oder als Purge,
- f) an der die Kopffraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 führende Leitung 22 oder am oberen Destillationsteil 10 inklusive dem vollständigen Kondensationssystem der Reaktiv-Destillationskolonne 7 anbindende Leitung 21 zur Abführung von Destillat
- g) am Destillationsfuß der Reaktiv-Destillationskolonne 7 angeschlossene Leitung 11 zum Abziehen der Bodenfraktion,
- h) eine Destillationskolonne 13, wobei die Leitung 11 zum Abziehen der Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 den Einlass bildet, an deren Destillationsfuß, Leitung 26, wässrige Carbonsäure abgezogen wird,
- i) Leitung 18, führend eine Fraktion entnommen aus der unteren Rektifikationszone 14 der Destillationskolonne 13 oder eine Teilmenge der Leitung 26 enthaltend wässrige Carbonsäure, wobei diese mit Carbonsäureester, Leitung 20, vermischt den Zufluss auf den zweiten Vorreaktor 19 bildet.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen der erste oder zweite Vorreaktor unabhängig von einander zwei Reaktionskammern auf. Weiterhin können Mittel vorgesehen sein, um den Zustrom jeweils durch eine der Reaktionskammern leiten zu können, so dass die jeweils andere Reaktionskammer mit frischem Katalysator beschickt werden kann. Dies hat den Vorteil, dass die Einrichtung über einen langen Zeitraum kontinuierlich betrieben werden kann. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen der erste oder zweite Vorreaktor unabhängig von einander einen Bypass auf, um ebenfalls den Austausch der Katalysatorpackungen ohne Unterbrechung des kontinuierlichen Betriebes der Vorrichtung zu gewährleisten.

Bevorzugt weist die Reaktiv-Destillationskolonne 7 eine Katalysatorzone 8 sowie eine untere (9) und eine obere Rektifikationszone 10 auf, wobei die Katalysatorzone 8 zwischen der unteren und der oberen Rektifikationszone (9,10) angeordnet ist. Die Rektifikationszonen können Trennböden, Raschig-Ringe, strukturierte Stoffaustauschpackungen oder ähnliches aufweisen.

Der erste Vorreaktor 1, der zweite Vorreaktor 19 oder die Reaktiv-Destillationskolonne 7 sind vorteilhaft unabhängig voneinander als Rohr ausgebildet. In diesem kann ein Hydrolyse-Katalysator aufgeschüttet oder in einer strukturierten Katalysatorpackung angeordnet sein. Zweckmäßigerweise sind die Hydrolyse-Katalysatoren saure Feststoffkatalysatoren, wobei eine Korngröße zwischen ungefähr 0,3 und 3 mm, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1,2 mm bevorzugt wird. Während die Hydrolyse-Katalysatoren in den Vorreaktoren (1, 19) vorzugsweise in Form von Kugeln, Ringen, Strangpresslingen etc. als Schüttung vorliegen, ist der Hydrolyse-Katalysator der Reaktiv-Destillationskolonne 7 vorteilhaft als strukturierte Katalysatorpackung eingebracht. Geeignete strukturierte Katalysatorpackungen sind beispielsweise in den Patentschriften US 5,417,939, US 5,470,542 und US 5,536,699 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird. Als strukturierte Katalysatorpackung soll eine Struktur mit Rückhalteeinrichtungen (z.B. Taschen) für festes Katalysatormaterial und mit Strömungskanälen, welche in der Struktur vorgesehen sind, verstanden werden. Denkbar ist sowohl in den Vorreaktoren (1, 19) als auch in der Reaktiv-Destillationskolonne 7 solche strukturierte Katalysatorpackungen zu verwenden. Weiterhin können die Vorreaktoren (1, 19) beispielsweise in Form von Rührwerken mit eingebrachten oder aufgewirbelten Katalysator ausgebildet werden. Die Reaktiv-Destillationskolonne 7 kann als Bodenkolonne gewählt werden, wobei der Ionenaustauscher als Katalysator auf den Böden selbst und in den Ablaufschächten angeordnet werden kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Einlassleitung 2 auf den ersten Vorreaktor dadurch beheizt, dass der Carbonsäureesterstrom, Leitung 2', mit heißem Wasser, Leitung 2'', beispielsweise Heißdampfkondensat vermischt wird, um so die gewünschte Reaktionstemperatur einzustellen. In dieser bevorzugten Ausführungsform kann dann auf eine weitere Heizvorrichtung des Zulaufes des ersten Vorreaktors sowie des Vorreaktors selbst verzichtet werden.

- Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung. Der erste Vorreaktor 1 besitzt eine Einlassleitung 2 zum Einleiten eines Fluidstroms in den Reaktorraum 3 enthaltend den Hydrolyse-Katalysator, vorzugsweise einen sauren Feststoffkatalysator, und einen Auslass 4, zum Abziehen des Reaktionsgemisches. Die Verbindungsleitung 5 verbindet den Auslass 4 des ersten Vorreaktors mit einem Einlass 6 an der Reaktiv-Destillationskolonne 7. Der erste Vorreaktor 1 ist vorzugsweise rohrförmig, wobei die Einlassleitung 2 gespeist wird aus der Zuleitung des zu hydrolysierenden Carbonsäureestergemisches, Leitung 2', und der Zuleitung des Wassers, Leitung 2''. Der erste Vorreaktor 1 weist einen Hydrolyse-Katalysator auf, der im Reaktorraum 3 angeordnet ist.
- Die Reaktiv-Destillationskolonne 7 besitzt eine Katalysatorzone 8 und eine untere Rektifikationszone 9 sowie eine obere Rektifikationszone 10, welche unterhalb bzw. oberhalb der Katalysatorzone 8 angeordnet sind. In der Katalysatorzone 8 ist ein Hydrolyse-Katalysator, vorzugsweise ein saurer Feststoffkatalysator besonders bevorzugt in einer strukturierten Katalysatorpackung, enthalten. Die Rektifikationszonen sind beispielsweise durch Raschig-Ringe, Kolonnenböden, strukturierte (Stoffaustausch-)Packungen oder ähnliches in bekannter Weise gebildet. Am Kolonnenfuß der unteren Rektifikationszone 9 ist eine Leitung 11 zum Abziehen der Bodenfraktion und am Kolonnenkopf der oberen Rektifikationszone 10 eine Leitung 22 zum Abziehen der Kopffraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 vorgesehen. Die

Zuführung des Produktes des ersten Vorreaktors 1, Leitung 5, erfolgt vorzugsweise oberhalb der Reaktionszone 8 und unterhalb der oberen Rektifikationszone 10 oder im oberen Drittel der Reaktionszone 8. Im Falle höher siedender Carbonsäureester, die ein leichtsiedendes wasserreiches, meist ternäres Azeotrop bilden, ist eine Einspeisung unterhalb der Reaktionszone 8 und oberhalb der unteren Rektifikationszone 9 oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9 vorteilhaft.

Die Leitung 11 ist mit einer Destillationskolonne 13 verbunden. Die Destillationskolonne 13 besitzt vorzugsweise eine untere Rektifikationszone 14 und eine obere Rektifikationszone 15. Die Leitung 11 wird vorzugsweise zwischen den Rektifikationszonen 14 und 15 der Destillationskolonne 13 angeschlossen. Der Destillationskolonne 13 wird das Reaktionsprodukt wässrige Carbonsäure als Bodenfraktion entnommen und über die Leitung 26 abgeleitet. Ein Teil der wässrigen Carbonsäure wird entweder der Leitung 26, dem Kolonnenfuß der Destillationskolonne 13, oder der unteren Rektifikationszone 14, vorzugsweise der unteren Hälfte der unteren Rektifikationszone 14, entnommen und zumindest teilweise über die Leitung 18 dem zweiten Vorreaktor 19 zugeführt. Vor Eintritt in den zweiten Vorreaktor 19 mit dem mit Hydrolyse-Katalysator, vorzugsweise ein saurer Feststoffkatalysator, gefüllten Reaktionsraum 27 wird der Leitung 18 über die Leitung 20 weiterer Carbonsäureester zugeführt.

Der zweite Vorreaktor weist eine Katalysatorzone 27 auf, die vorzugsweise einen sauren Feststoffkatalysator enthält. Der zweite Vorreaktor wird vorzugsweise von unten nach oben durchströmt. Der Auslass des zweiten Vorreaktors ist mittels der Leitung 25 mit der Reaktiv-Destillationskolonne 7 verbunden. Die Leitung 25 wird hierbei vorzugsweise unterhalb der Katalysatorzone 8 und oberhalb der unteren Rektifikationszone 9 in die Reaktiv-Destillationskolonne 7 geführt. Für den Fall der Hydrolyse höher siedender Carbonsäureester mit einem hohen Wasseranteil im ternären Azeotrop kann der Zulauf vom zweiten Vorreaktor in die

Hydrolysekolonne durch das Einleiten in das obere Drittel der unteren Rektifikationszone 9 gegebenenfalls optimiert werden.

Die Leitung 22 zum Abziehen der Kopffraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 enthaltend nicht umgesetzten Carbonsäureester kann über die Leitung 21 mit der Leitung 2, Leitung 2' oder Leitung 2'' des zu hydrolysierenden Carbonsäureestergemisches verbunden werden. Ein Teil der Kopffraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 wird dabei über die Leitung 22 entnommen, um der Vorrichtung Leichtsieder und Inerte zu entziehen (Purge). Damit wird auch eine sicherheitstechnisch bedenkliche Ansammlung von Leichtsiedern, wie beispielsweise Acetaldehyd, vermieden.

Der in der Reaktiv-Destillationskolonne 7 nicht umgesetzte Carbonsäureester wird in einer bevorzugten Ausführungsform mittels Leitung 21 nicht der Leitung 22, sondern der oberen Rektifikationszone der Reaktiv-Destillationskolonne 7 entnommen.

Der entstehende bzw. freigesetzte Alkohol wird vorzugsweise an der oberen Rektifikationszone 15 der Destillationskolonne 13 mittels der Leitungen 23 bzw. 24 entnommen. Der Vorteil der Entnahme des Alkohols über Leitung 24 ist, dass man das mit Carbonsäureester angereicherte Destillat der Leitung 23 der Destillationskolonne 13 in die Reaktiv-Destillationskolonne 7 recyceln kann und dort bevorzugt unterhalb der Katalysatorzone 8 und oberhalb der unteren Rektifikationszone 9 oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9 einspeist. Eine Rückführung in den Prozess durch Einbinden der Leitung 23 in den ersten Vorreaktor 1 und in den zweiten Vorreaktor 19 ist ebenfalls möglich.

Um ein Teilverdampfen des Zuflusses auf den zweiten Vorreaktor 19 zu vermeiden, ist es vorteilhaft, das Mischen der wässrigen Carbonsäure und des carbonsäureesterhaltigen Zuflusses sowie die Umsetzung im zweiten Vorreaktor 19 unter Überdruck erfolgen zu lassen. Der erforderliche Überdruck richtet sich nach dem

Mischungsverhältnis und dem Stoffsystem, bevorzugt sind Drücke im Bereich 1 bis 6 bar.

Eine zweite bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist in Figur 2 wiedergegeben. Die erfindungsgemäße Vorrichtung gemäß Zeichnung 2 unterscheidet sich von der erfindungsgemäßen Vorrichtung in Figur 1 darin, dass die Leitung 21 nicht mit der Zuleitung des zu hydrolysierenden Carbonsäureestergemisches 2', der Wasser-Zuleitung 2'' oder dem Gemisch 2, sondern mit der Leitung 18, die die wässrige Carbonsäure aus der Bodenfraktion der Destillationskolonne 13 in den zweiten Vorreaktor 19 führt, verbunden ist. Die Zuleitung 20 entfällt entsprechend, wobei die Leitung 21 mit der Leitung 22 verbunden sein kann oder in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der oberen Rektifikationszone 10 entnommen werden kann.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist in Figur 3 wiedergegeben. Diese erfindungsgemäße Vorrichtung unterscheidet sich von der erfindungsgemäßen Vorrichtung in Figur 2 darin, dass die Leitung 23 zur zumindest teilweisen Abführung des Destillats der Destillationskolonne 13 in die Reaktiv-Destillationskolonne 7 mit dieser verbunden ist. Die Leitung 23 wird hierbei vorzugsweise unterhalb der Katalysatorzone 8 und oberhalb der unteren Rektifikationszone 9 oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9 in die Reaktiv-Destillationskolonne 7 geführt.

Weitere für die Hydrolyse höhersiedender Carbonsäureester mit erhöhtem Wasseranteil im leichtsiedenden, meist ternären Azeotrop bevorzugte Ausführungsformen sind in Figur 4 und 5 wiedergegeben. Diese erfindungsgemäßen Vorrichtungen unterscheiden sich von der erfindungsgemäßen Vorrichtung in Figur 2 und 1 darin, dass das Produkt des ersten Vorreaktors 1 bevorzugt unterhalb des Reaktionsteils 8 und oberhalb der Rektifikationszone 9 oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9 in die Reaktiv-Destillationskolonne 7



eingespeist wird. Das Produkt des zweiten Vorreaktors 19 wird unterhalb der Reaktionszone 8, vorzugsweise im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9 eingespeist.

5 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich bevorzugt die Carbonsäureester Methyl- und Ethylformiat, Methyl-, Ethyl, Propyl-, iso-Butyl- und tert.-Butylacetat, Methyl- und Ethylpropionat sowie Methyl-, Ethyl- und Propylbutyrat, insbesondere Methylacetat hydrolysieren.

10 Ein erfindungsgemäßes Verfahren sowie eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Hydrolyse eines Carbonsäureesters soll nachfolgend anhand der sauer katalysierten Hydrolyse von Methylacetat beispielhaft beschrieben werden. Ein Fluidstrom  
15 enthaltend das Azeotrop aus Methylacetat und Methanol, entsprechend einem molaren Verhältnis von 1,94:1, aus einer Polyvinylalkoholproduktion wird mit bezüglich Methylacetat wenigstens aequimolaren Menge Wasser, vorzugsweise einem 4- bis 7-fachen molaren Überschuss an Wasser vermischt. Als Wasser  
20 wird Heißwasser verwendet, das das Gemisch auf eine Temperatur zwischen 50 und 80 °C erwärmt. Das Gemisch wird in den vorzugsweise vertikal angeordneten ersten Vorreaktor 1 geleitet.

25 Der erste Vorreaktor 1 ist mit einem kationischen Ionentauscher als saurer Feststoffkatalysator bepackt. Der Katalysator hat vorzugsweise eine Korngröße zwischen ungefähr 0,35 bis 3 mm. Ein solches Katalysatormaterial ist beispielsweise unter dem Namen Amberlyst 15® von der Firma Rohm & Haas erhältlich.  
30 Alternative Katalysatoren sind beispielsweise Zeolithe, Aluminiumoxid, Siliziumoxid etc.

Das Gemisch von Methylacetat und Wasser durchströmt den ersten Vorreaktor 1 und wird dabei mit dem Katalysatormaterial in  
35 Kontakt gebracht. Dabei erfolgt eine teilweise Hydrolyse des Methylacetats. Die Umsetzung des Methylacetats im ersten Vorreaktor 1 beträgt zwischen 20 und 100%, vorzugsweise zwischen 60 und 100% des Gleichgewichtsumsatzes. Das

entstehende Reaktionsgemisch wird über die Leitung 5 vorzugsweise oberhalb der Katalysatorzone 8 und unterhalb der Rektifikationszone 10 der Reaktiv-Destillationskolonne 7 eingeleitet.

5

Die Reaktiv-Destillationskolonne 7 wird vorzugsweise so betrieben, dass aus der Bodenfraktion die beiden Hydrolyseprodukte Methanol und Essigsäure mit dem nicht umgesetzten Wasser abgenommen werden. Das verbleibende, leichtflüchtige Methylacetat wird in der unteren Rektifikationszone 9 von den Reaktionsprodukten abgetrennt und destillativ in der Katalysatorzone 8 zur Hydrolyse aufkonzentriert. Die gebildeten Reaktionsprodukte Methanol und Essigsäure werden dabei permanent destillativ aus der Katalysatorzone 8 in die untere Rektifikationszone 9 bzw. in die Bodenfraktion, Leitung 11, ausgeschleust.

Das in der Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 anfallende Gemisch aus Essigsäure, Wasser und Methanol wird in der nachgeschalteten Destillationskolonne 13 weiter getrennt, wobei Methanol am Kolonnenkopf oder an der oberen Destillationszone 15 abgezogen wird und ein Gemisch aus Essigsäure und Wasser in der Bodenfraktion der Destillationskolonne 13 anfällt. Diese wässrige Essigsäure wird über die Leitung 26 abgeleitet und zumindest teilweise über die Leitung 18 in den zweiten Vorreaktor 19 eingespeist. Alternativ kann die recyclierende Menge an wässriger Carbonsäure mittels eines Seitenabzugs der unteren Rektifikationszone 14, vorzugsweise deren unteren Hälfte, entnommen werden.

30

Der Leitung 18 wird vor Eintritt in den zweiten Vorreaktor 19 über die Leitung 20 weiteres Methylacetat zugeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird über die Leitung 20 ein Methylacetatstrom eingespeist, der bevorzugt 50 bis 100%, besonders bevorzugt 90 bis 100% Methylacetat enthält. Dieser Methylacetatstrom wird beispielsweise aus bereits weiter aufgereinigtem Methylacetat, das beispielsweise bei der Polyvinylalkoholproduktion anfällt, gespeist. Die wässrige

35

Essigsäure aus der Bodenfraktion der Destillationskolonne 13 weist eine Temperatur höher als 30°C, bevorzugt 50 bis 110°C, besonders bevorzugt 100 bis 105°C auf. Durch die Mischung mit dem Methylacetat wird der Einlassstrom des zweiten Vorreaktors 19 bereits auf Temperaturen von 25 bis 100°C, bevorzugt auf 50 bis 90°C, besonders bevorzugt auf 70 bis 90°C erwärmt. Das Mischen der Zuflüsse und die Reaktion im zweiten Vorreaktor erfolgen aufgrund des hohen Dampfdrucks von Methylacetat vorzugsweise unter Überdruck.

Der zweite Vorreaktor 19 weist vorzugsweise einen sauren Feststoffkatalysator auf. Der zweite Vorreaktor 19 wird vorzugsweise von unten nach oben durchströmt und bei einer bevorzugten Temperatur von 50 bis 120°C, besonders bevorzugt von 70 bis 90°C betrieben. Die Umsetzung des Methylacetats beträgt zwischen 20 und 100%, vorzugsweise zwischen 60 und 100% des Gleichgewichtsumsatzes. Der Auslass des zweiten Vorreaktors 19 ist mittels der Leitung 25 mit der Reaktiv-Destillationskolonne 7 verbunden. Die Leitung 25 wird hierbei vorzugsweise unterhalb der Katalysatorzone 8 und oberhalb der unteren Rektifikationszone 9 oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9 in die Reaktiv-Destillationskolonne 7 geführt.

In einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die Leitung 21 Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne 7 führend, welches gegebenenfalls nicht umgesetztes Methylacetat enthält, der Leitung 18 zugeführt. Die Leitung 20 entfällt dementsprechend. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass nicht umgesetztes Methylacetat der Hydrolyse im zweiten Vorreaktor 19 und gegebenenfalls der Reaktiv-Destillationskolonne 7 zugeführt wird.

Die Temperatur im ersten Vorreaktor 1, zweiten Vorreaktor 19 und in der Reaktiv-Destillationskolonne 7 wird in Abhängigkeit vom Druck festgelegt, wobei ein bestimmter Überdruck eine höhere Temperatur und somit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und eine günstigere Gleichgewichtslage

erlaubt. Vorzugsweise wird die Vorrichtung oder Teile der Vorrichtung bei Überdrücken von 1 bis 6 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 3 bar betrieben.

- 5 Wird abweichend zur Auslegung einer Anlage gemäß dem Stand der Technik ein Prozesszufluss mit einem molaren Verhältnis von Methylacetat zu Methanol 1,94:1 entsprechend dem Azeotrop in den Prozess eingeführt, schmälert dies bedingt durch die Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion zu Lasten der Produkte  
10 die maximal verfügbare Kapazität einer Anlage gemäß dem Stand der Technik. Durch die erhöhte Rückführung von methylacetatreichem Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne 7 auf den ersten Vorreaktor 1 und der weitestgehend fixierten Geometrie der Katalysatorzone 8 der Reaktiv-  
15 Destillationskolonne 7 ist der Umfang einer Kapazitätssteigerung unter Verwendung der bestehenden Struktur beschränkt.

- Ein Azeotrop aus Methylacetat und Methanol wird nicht als  
20 Zufluss für den zweiten Vorreaktor 19 bevorzugt, da der so eingespeiste Alkoholanteil die Gleichgewichtsreaktion der sauren Hydrolyse zu ungunsten der Produkte verschiebt. Wie bereits erwähnt, ist das molare Verhältnis Methylacetat zu Methanol im Azeotrop 1,94:1. In der stark methylacetathaltigen  
25 Kopffraktion sowie im Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne 7 liegt das Verhältnis etwa bei 4:1 oder höher, was erheblich günstiger für die Umsetzung ist. Es ist daher besonders vorteilhaft, das Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne 7 in den zweiten Vorreaktor 19  
30 einzuleiten, statt es dem Zulauf des ersten Vorreaktors 1 einzuspeisen. Eine Abnahme des Destillats aus der oberen Rektifikationszone 10 der Reaktiv-Destillationskolonne 7 begünstigt ferner durch den geringeren Gehalt an auszuschleusenden Leichtsiedern und den zur Katalysatorzone 8  
35 hin anwachsenden Wasseranteil die Umsetzung. Ein Mengenverhältnis von etwa 1:1 eignet sich dabei bereits, das zugeführte Methylacetat mit einer Essigdünnsäure mit ca. 35 Gew.-% zu etwa 33 % umzusetzen. Dies bedeutet, dass über die

zugeführte Destillatmenge, Leitung 21, der Reaktiv-Destillationskolonne 7 der Methylacetat-Umsatz optimiert werden kann. Dies gilt ebenso für den recyclierten wässrigen Carbonsäurestrom, Leitung 18. Ein erhöhter Einlassstrom an Azeotrop aus Methylacetat und Methanol auf den ersten Vorreaktor 1 ersetzt dabei die wegfallende Destillatmenge, Leitung 21, der Reaktiv-Destillationskolonne 7 und erlaubt somit die Kapazitätssteigerung.

Die hohe Ablauftemperatur der wässrigen Essigsäure am Abtriebsteil der Destillationskolonne 13 von vorzugsweise 100 bis 105°C ermöglicht eine Mischungstemperatur mit dem Methylacetat in der Größenordnung 70 bis 90 °C, was die Hydrolyse des zugeführten Methylacetats im zweiten Vorreaktor 19 begünstigt. Dabei wird eine Prozessführung unter leichtem Überdruck von 1,5 bis 3 bar besonders bevorzugt. Der Betrieb unter Überdruck kann durch eine geeignete Rohrleitungsführung einfach Rechnung getragen werden.

Das Recyclieren von Dünnsäure auf einen zweiten Vorreaktor 19 und das Einspeisen in die Reaktiv-Destillation 7 führt zu einer deutlich erhöhten fluiddynamischen Belastung der Abtriebsteile (9, 10) der Reaktiv-Destillationskolonne 7 und der gegebenenfalls nachgeschalteten Destillationskolonne 13.

Die Kapazität einer Anlage gemäß dem Stand der Technik lässt sich durch Einführung eines zweiten Vorreaktors 19 und die Rückführung der wässrigen Carbonsäure auf zusätzlich 80 bis 100% abschätzen, wobei sich der spezifische Heizdampfbedarf der Anlage nur geringfügig erhöht.

Die installationstechnische und prozesstechnische Einbindung des zweiten Vorreaktors 19 gestaltet sich einfach. Die erfindungsgemäße bevorzugte Ausführungsform erlaubt es ebenfalls, höher konzentrierte wässrige Essigsäure zu produzieren, indem der Wasserzufluss auf den ersten Vorreaktor 1 nicht proportional zur Methylacetatmenge gesteigert wird.

In den nachfolgenden Versuchsbeispielen wurde als Katalysator ein handelsüblicher kationischer Feststoffkatalysator eingesetzt. In der Reaktiv-Destillationskolonne 7 wurde der Katalysator in eine strukturierte Katalysatorpackung  
5 eingebracht.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde eine Kombination aus dem Vorreaktor 1 mit Reaktiv-Destillationskolonne 7 eingesetzt. Es erfolgte keine  
10 Rückführung von Destillat von der Reaktiv-Destillationskolonne 7 auf den Vorreaktor 1 mittels Leitung 21. Der zu hydrolysierende Methylacetatstrom wies dabei annähernd die azeotrope Zusammensetzung von 81 Gew.-% Methylacetat und 19  
15 Gew.-% Methanol auf. Die Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 enthält Methanol, Essigsäure, Wasser und Spuren von Methylacetat. Dieses Gemisch wurde in der Destillationskolonne 13 in einen Spuren von Methylacetat enthaltenden Methanolstrom und in ein Essigsäure/Wasser-Gemisch  
20 aufgetrennt.

#### Reaktiv-Destillationskolonne 7:

Durchmesser:	1100 mm
Oberer Rektifikationszone 10:	5 theoretische Stufen
25 Katalysatorzone 8:	3 theoretische Stufen
Untere Rektifikationszone 9:	8 theoretische Stufen

#### Einsatzströme:

Azeotrop, Leitung 2':	700 kg/h
30 Wasser, Leitung 2'':	900 kg/h

#### Produktströme:

Kopffraktion (Purge), Leitung 22, der Reaktiv-	
35 Destillationskolonne 7:	26 kg/h
Bodenfraktion, Leitung 11, der Reaktiv-	
Destillationskolonne 7:	1574 kg/h

Versuchsbedingungen:

	Kopfdruck Reaktiv-	
	Destillationskolonne 7:	26 mbarü
5	Einspeisepunkt Reaktiv-	
	Destillationskolonne 7:	oberhalb der Katalysatorzone 8
	Heizleistung Reaktiv-	
	Destillationskolonne 7:	700 kW
	Heizleistung	
10	Destillationskolonne 13:	490 kW
	Eintrittstemperatur	
	Vorreaktor 1:	58°C

Resultat:

15	Methylacetatumsetzung	
	im Vorreaktor 1:	41,8 %
	Methylacetatumsetzung	
	Gesamt:	98,9 %
		bei Vernachlässigung des Purge,
20		Leitung 22)

Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 11, der Reaktiv-  
Destillationskolonne 7:

	Methylacetat:	0,4 Gew.-%
25	Methanol:	22,7 Gew.-%
	Wasser:	49,6 Gew.-%
	Essigsäure:	27,3 Gew.-%

Zusammensetzung Kopffraktion, Leitung 23, der

30	<u>Destillationskolonne 13:</u>	
	Methylacetat:	2,0 Gew.-%
	Methanol:	98,0 Gew.-%

Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 26, der

35	<u>Destillationskolonne 13:</u>	
	Wasser:	64,3 Gew.-%
	Essigsäure:	35,7 Gew.-%

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel - Prozess mit Rückführung) :**

Es wurde eine Kombination aus dem Vorreaktor 1 mit Reaktiv-  
5 Destillationskolonne 7 eingesetzt. Es erfolgte eine Rückführung  
von Destillat von der Reaktiv-Destillationskolonne 7 auf den  
Vorreaktor 1 mittels Leitung 21. Der zu hydrolysierende  
Methylacetatstrom wies dabei annähernd die azeotrope  
10 Zusammensetzung von 81 Gew.-% Methylacetat und 19 Gew.-%  
Methanol auf. Die Bodenfraktion der Reaktiv-  
Destillationskolonne 7 enthält Methanol, Essigsäure, Wasser und  
Spuren von Methylacetat. Dieses Gemisch wurde in der  
Destillationskolonne 13 in einen Spuren von Methylacetat  
15 enthaltenden Methanolstrom und in ein Essigsäure/Wasser-Gemisch  
aufgetrennt.

Reaktiv-Destillationskolonne 7:

Durchmesser:	1100 mm
Obere Rektifikationszone 10:	5 theoretische Stufen
20 Katalysatorzone 8:	3 theoretische Stufen
Untere Rektifikationszone 9:	8 theoretische Stufen

Einsatzströme:

Azeotrop, Leitung 2':	685 kg/h
25 Wasser, Leitung 2'':	930 kg/h

Produktströme:

Kopffraktion (Purge), Leitung 22, der Reaktiv-	
30 Destillationskolonne 7:	15 kg/h
Bodenfraktion, Leitung 11, der Reaktiv-	
Destillationskolonne 7:	1600 kg/h

35 Versuchsbedingungen:

Kopfdruck Reaktiv-	
Destillationskolonne 7:	29 mbarü
Einspeisepunkt Reaktiv-	



Destillationskolonne 7: oberhalb der Katalysatorzone 8  
Destillatrückführung,  
Leitung 21, auf Vorreaktor 1: 1985 kg/h

5 Heizleistung Reaktiv-  
Destillationskolonne 7: 490 kW  
Heizleistung  
Destillationskolonne 13: 490 kW  
Eintrittstemperatur  
10 Vorreaktor 1: 58°C

Resultat:

Methylacetatumsetzung 99,1 %  
(bei Vernachlässigung des Purge,  
15 Leitung 22)

Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 11, der Reaktiv-  
Destillationskolonne 7:

Methylacetat: 0,3 Gew.-%  
20 Methanol: 22,7 Gew.-%  
Wasser: 50,0 Gew.-%  
Essigsäure: 27,4 Gew.-%

Zusammensetzung Kopffraktion, Leitung 23, der  
25 Destillationskolonne 13:

Methylacetat: 1,5 Gew.-%  
Methanol: 98,5 Gew.-%

Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 26, der  
30 Destillationskolonne 13:

Wasser: 64,6 Gew.-%  
Essigsäure: 35,4 Gew.-%

**Beispiel 3:**

35 Es wurde eine Kombination aus zwei Vorreaktoren 1 und 19 mit  
einer Reaktiv-Destillationskolonne 7 gemäß Figur 2

eingesetzt. Der zu hydrolysierende Methylacetatstrom wies dabei annähernd die azeotrope Zusammensetzung von 81 Gew.-% Methylacetat und 19 Gew.-% Methanol auf. Die Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 enthält Methanol, Essigsäure, Wasser und Spuren von Methylacetat. Dieses Gemisch wurde in der Destillationskolonne 13 in einen Spuren von Methylacetat enthaltenden Methanolstrom und in ein Essigsäure/Wasser-Gemisch aufgetrennt.

10 Reaktiv-Destillationskolonne 7:

Durchmesser:	1100 mm
Obere Rektifikationszone 10:	5 theoretische Stufen
Katalysatorzone 8:	3 theoretische Stufen
Untere Rektifikationszone 9:	8 theoretische Stufen

15

Einsatzströme:

Azeotrop, Strom 2':	1600 kg/h
Wasser, Strom 2'':	2200 kg/h

20 Produktströme:

Kopffraktion (Purge), Leitung 22, der Reaktiv- Destillationskolonne 7:	30 kg/h
Bodenstrom, Leitung 11, 25 der Reaktiv- Destillationskolonne 7:	6170 kg/h
Destillatrückführung, Leitung 21, auf zweiten Vorreaktor 19:	3000 kg/h

30

Dünnsäure-Rückführung, Leitung 18, auf zweiten Vorreaktor 19:	2400 kg/h
---	-----------

35 Kopffraktion, Leitung 23, der Destillationskolonne 13:	870 kg/h
Bodenfraktion, Leitung 26, Destillationskolonne 13:	2900 kg/h

Versuchsbedingungen:

	Kopfdruck der Reaktiv-	
	Destillationskolonne 7:	30 mbarü
5	Einlass 6 in Reaktiv-	
	Destillationskolonne 7:	oberhalb der Katalysatorzone 8
	Einlass der Leitung 25	
	in Reaktiv-Destillations-	
	kolonne 7:	unterhalb der Katalysatorzone 8
10	Heizleistung Reaktiv-	
	Destillationskolonne 7:	1200 kW
	Heizleistung	
	Destillationskolonne 13:	1350 kW
	Eintrittstemperatur	
15	Vorreaktor 1:	62 °C
	Eintrittstemperatur	
	Vorreaktor 19:	88 °C

Resultat:

20	Methylacetatumsetzung:	98,8 %
		bei Vernachlässigung des Purge,
		Leitung 22)

Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 11, der Reaktiv-  
Destillationskolonne 7:

25	Methylacetat:	0,3 Gew.-%
	Methanol:	14,0 Gew.-%
	Wasser:	55,7 Gew.-%
	Essigsäure:	30,0 Gew.-%

30 Zusammensetzung Kopffraktion, Leitung 23, der  
Destillationskolonne 13:

	Methylacetat:	1,8 Gew.-%
	Methanol:	98,2 Gew.-%

35 Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 11, der  
Destillationskolonne 13:

	Wasser:	65,0 Gew.-%
--	---------	-------------

Essigsäure: 35,0 Gew.-%

**Beispiel 4:**

- 5 Es wurde eine Kombination von zwei Vorreaktoren 1 und 19 mit einer Reaktiv-Destillationskolonne 7 gemäß Figur 3 eingesetzt. Der Zufluss an Methylacetat wurde erhöht und der Wasserüberschuss reduziert. Der zu hydrolysierende Methylacetatstrom wies dabei annähernd die azeotrope  
10 Zusammensetzung von 81 Gew.-% Methylacetat und 19 Gew.-% Methanol auf. Die Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 enthält Methanol, Essigsäure, Wasser und Spuren von Methylacetat. Dieses Gemisch wurde in einer Destillationskolonne 13 in einen Spuren von Methylacetat  
15 enthaltenden Methanolstrom sowie in ein Gemisch aus Essigsäure und Wasser aufgetrennt.

Reaktiv-Destillationskolonne 7:

- Durchmesser: 1100 mm  
20 Obere Rektifikationszone 10: 5 theoretische Stufen  
Katalysatorzone 8: 3 theoretische Stufen  
Untere Rektifikationszone 9: 8 theoretische Stufen

Einsatzströme:

- 25 Azeotrop, Leitung 2': 1700 kg/h  
Wasser, Leitung 2'': 1700 kg/h

Produktströme:

- Kopffraktion (Purge),  
30 Leitung 22, der Reaktiv-Destillationskolonne 7: 35 kg/h  
Bodenfraktion,  
Leitung 11, der Reaktiv-Destillationskolonne 7: 6865 kg/h  
35 Destillatrückführung,  
Leitung 21, auf zweiten Vorreaktor 19: 3500 kg/h  
Dünnsäure-Rückführung,

Leitung 18, auf zweiten  
Vorreaktor 19: 3500 kg/h  
Destillat, Leitung 23,  
der Destillationskolonne 13: 930 kg/h  
5 Bodenfraktion, Leitung 26,  
Destillationskolonne 13: 2435 kg/h

Versuchsbedingungen:

10 Kopfdruck der Reaktiv-  
Destillationskolonne 7: 37 mbar  
Einlass 6 in die Reaktiv-  
Destillationskolonne 7: oberhalb der Katalysatorzone 8  
(bei Vernachlässigung des Purge,  
Leitung 22)  
15 Einlass der Leitung 25  
in Reaktiv-Destillations-  
kolonne 7: unterhalb der Katalysatorzone 8  
Heizleistung Reaktiv-  
20 Destillationskolonne 7: 1300 kW  
Heizleistung  
Destillationskolonne 13: 1300 kW  
Eintrittstemperatur  
Vorreaktor 1: 65°C  
25 Eintrittstemperatur  
Vorreaktor 19: 77 °C

Resultat:

30 Methylacetatumsetzung: 98,2 %

Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 11, der Reaktiv-  
Destillationskolonne 7:

Methylacetat: 0,4 Gew.-%  
Methanol: 13,3 Gew.-%  
35 Wasser: 48,4 Gew.-%  
Essigsäure: 37,9 Gew.-%

Zusammensetzung Kopffraktion, Leitung 23, der  
Destillationskolonne 13:

Methylacetat: 2,7 Gew.-%  
Methanol: 97,3 Gew.-%

5

Zusammensetzung Bodenfraktion, Leitung 26, der  
Destillationskolonne 13:

Wasser: 56,1 Gew.-%  
Essigsäure: 43,9 Gew.-%

10

**Beispiel 5:**

Als weiteres erfindungsgemäßes Beispiel wird die Hydrolyse von Isobutylacetat in Isobutanol und Essigsäure mittels  
15 Prozesssimulation betrachtet. Isobutylacetat wurde gewählt, da dessen Normalsiedepunkt in der Gruppe Isobutylacetat, Isobutanol, Essigsäure und Wasser am höchsten liegt. Die Siedepunkte der beiden Reaktionsprodukte Isobutanol und Essigsäure liegen über dem des Reaktionspartners Wasser.

20

Normalsiedepunkte:

Isobutylacetat (iBuAc): 117,2 °C  
Wasser (H<sub>2</sub>O): 100,0 °C  
Isobutanol (iBuOH): 107,9 °C  
25 Essigsäure (ES): 117,9 °C

Binäre Azeotrope:

77,7 Gew.-% Isobutylacetat, 22,3 Gew.-% Wasser;

Normalsiedepunkt: 88,4 °C

30 44,9 Gew.-% Isobutylacetat, 55,1 Gew.-% Isobutanol;

Normalsiedepunkt: 105,1 °C

66,8 Gew.-% Isobutanol, 33,2 Gew.-% Wasser;

Normalsiedepunkt: 89,9 °C

Ternäres Azeotrop

46,5 Gew.-% Isobutylacetat, 30,4 Gew.-% Wasser, 23,1 Gew.-%  
Isobutanol; Normalsiedepunkt: 86,8 °C

52,3 Gew.-% Isobutylacetat, 21,3 Gew.-% Wasser, 26,4 Gew.-%  
Isobutanol; Normalsiedepunkt: 86,6 °C

Der Prozess wurde aufbauend auf Gleichgewichtsberechnungen  
seitens des Stoffübergangs und der chemischen Umsetzung  
durchgeführt. Die Dimerisierung der Carbonsäure wurde gemäß dem  
Ansatz von Hayden O'Connel berücksichtigt. Für die Beschreibung  
des chemischen Gleichgewichts wurde die Gleichgewichtskonstante  
gemäß Formel (1)

$$K_x = (x(\text{iBuOH}) \cdot x(\text{ES})) / (x(\text{iBuAc}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})) = 0,05 \text{ mol}^2/\text{mol}^2 \quad (1)$$

verwendet.

Die gewählte Prozessführung ist in Figur 5 dargestellt. Sie  
basiert auf der Figur 1, jedoch wurden die Zulaufstellen auf  
die Reaktiv-Destillationskolonne 7 den Siedebedingungen des  
Stoffsystems angepasst.

Reaktiv-Destillationskolonne 7:

Obere Rektifikationszone 10:	Stufe 1 bis 4; 4 theoretische Stufen
Katalysatorzone 8:	Stufe 5 bis 7; 3 theoretische Stufen
untere Rektifikationszone 9:	Stufe 8 bis 23; 16 theoretische Stufen
Rücklaufverhältnis:	1,12
Zulauf von ersten Vorreaktor 1:	oberhalb Stufe 8; unterhalb der Katalysatorzone 8
Zulauf von zweiten Vorreaktor 19:	oberhalb Stufe 11; im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9

Erster Vorreaktor 1:

Temperatur: 100°C

Druck: 1 barü

Chemisches Gleichgewicht

5 Zweiter Vorreaktor 19:

Temperatur: 100 °C

Druck: 1 barü

Chemisches Gleichgewicht

10 Destillationskolonne 13:

28 Trennstufen

Rücklaufverhältnis: 2,5

Verschaltung:

Leitung 21 entspringt Leitung 22

Leitung 18 entspringt Leitung 26

15 Einsatz- und Produktströme:

Leitung	2'	2''	20	5	11	18	21	22	23	25	26
Fluss (kg/h)	1000	1980	350	8914	8264	5000	5934	66	1400	5350	1864
H <sub>2</sub> O (Gew.-%)		100		37,0	60,6	64,8	24,7	24,7	39,9	60,4	64,8
iBuAc (Gew.-%)	97,0		97,0	33,1	0,01		48,7	48,7	0,09	5,1	
ES (Gew.-%)				5,3	29,2	35,2				33,5	35,2
iBuOH (Gew.-%)	3,0		3,0	24,6	10,1		26,6	26,6	60,1	1,0	

Der Vergleich der Simulation der Hydrolyse von Isobutylacetat mittels einer Verschaltung des Vorreaktors 1 mit der

20 Reaktivdestillationskolonne 7 und der Rückführung gleicher Destillatmengen mittels Leitung 21 bei gleicher Heizleistung und gleichem Wasserüberschuss, Leitung 2'', zeigt, dass nur der Prozesszulauf 2' von 1000 kg/h umgesetzt werden kann. Die erfindungsgemäße Einbindung des zweiten Vorreaktors 19 erlaubt  
 25 somit den Prozesszufluss von 1350 kg/h zu hydrolysieren. Dies entspricht einer Kapazitätssteigerung von 35%.



## Patentansprüche

1. Verfahren zur sauer katalysierten Hydrolyse eines Carbonsäureesters in die entsprechende Carbonsäure und den  
entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Wasser, wobei ein  
Einlassstrom enthaltend den Carbonsäureester mit Wasser  
vermischt in einen ersten Vorreaktor aufweisend einen  
Hydrolysekatalysator geleitet wird, wodurch der  
Carbonsäureester zumindest teilweise in die  
Hydrolyseprodukte gespalten wird, das Reaktionsgemisch aus  
diesem ersten Vorreaktor abgezogen und wenigstens teilweise  
in eine Reaktiv-Destillationskolonne enthaltend einen  
Hydrolyse-Katalysator geleitet wird, wodurch der  
Carbonsäureesterstrom enthaltend Wasser weiter in  
Carbonsäure und Alkohol umgesetzt und zeitgleich wenigstens  
teilweise in die Komponenten getrennt wird, wobei die  
leichter flüchtigen Verbindungen und die den  
leichtsiedenden Carbonsäureester enthaltenden Mischungen  
zumindest teilweise aus der oberen Rektifikationszone der  
Reaktiv-Destillationskolonne und dem zugehörigen  
Kondensationssystem der Reaktiv-Destillationskolonne als  
Destillat abgezogen werden und die schwerer flüchtigen  
Verbindungen sich wenigstens teilweise als Bodenfraktion  
sammeln, die in eine weitere Destillationskolonne geleitet  
wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Carbonsäure  
aus der Bodenfraktion oder aus der unteren  
Rektifikationszone der Destillationskolonne mit weiterem  
Carbonsäureester vermischt einem zweiten Vorreaktor  
enthaltend einen Hydrolyse-Katalysator zugeführt wird, das  
Reaktionsgemisch aus diesem zweiten Vorreaktor abgezogen  
und wenigstens teilweise in die Reaktiv-  
Destillationskolonne geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
wässrige Carbonsäure aus der Bodenfraktion oder aus der  
unteren Rektifikationszone der Destillationskolonne mit  
einem separat zugeführten Carbonsäureesterstrom oder

Carbonsäureester enthaltenden Strom vermischt und anschließend dem zweiten Vorreaktor zugeführt wird.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne enthaltend noch nicht umgesetzten Carbonsäureester zumindest teilweise wieder dem ersten Vorreaktor zugeführt wird.
- 10 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Carbonsäure aus der Bodenfraktion oder aus der unteren Rektifikationszone der Destillationskolonne mit dem Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne enthaltend noch nicht umgesetzten  
15 Carbonsäureester vermischt und anschließend dem zweiten Vorreaktor zugeführt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrige, heiße  
20 Carbonsäurestrom aus der Bodenfraktion oder aus der unteren Rektifikationszone der Destillationskolonne zum Erwärmen des mit diesem zu vermischenden Stroms enthaltend Carbonsäureester genutzt wird.
- 25 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt aus dem zweiten Vorreaktor unterhalb der Reaktionszone und oberhalb der unteren Rektifikationszone oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone der Reaktiv-Destillationskolonne  
30 eingespeist wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Carbonsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Methyl- und  
35 Ethylformiat, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Butyl- und tert.-Butylacetat, Methyl- und Ethylpropionat sowie Methyl-, Ethyl- und Propylbutyrat.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Einlassstrom auf den ersten Vorreaktor das Azeotrop des Carbonsäureesters mit dem entsprechenden Alkohol enthält.
- 5
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Leichtsieder dem Destillat der Reaktiv-Destillationskolonne zumindest teilweise entnommen werden.
- 10
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich betrieben wird.
- 15
11. Vorrichtung zur sauer katalysierten Hydrolyse eines Carbonsäureesters in die entsprechende Carbonsäure und den entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Wasser nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend
- 20
- a) einen ersten Vorreaktor 1 enthaltend einen Hydrolyse-Katalysator mit wenigstens einer Einlassleitung 2 zur Einspeisung eines Fluidstroms enthaltend den Carbonsäureester, Leitung 2', und Wasser, Leitung 2'', sowie wenigstens einem Auslass 4, zur Abführung des
- 25
- Reaktionsgemisches,
- b) wenigstens eine Heizvorrichtung zum Heizen des Einlassstroms, Leitung 2, des ersten Vorreaktors 1, oder von beiden,
- c) einen zweiten Vorreaktor 19 enthaltend einen Hydrolyse-Katalysator mit mindestens einem Einlass für einen
- 30
- Fluidstrom enthaltend zumindest teilweise die wässrige Carbonsäure aus der Bodenfraktion oder einer Fraktion aus der unteren Rektifikationszone 14 der Destillationskolonne 13, Leitung 18, weiterhin vermischt mit einem
- 35
- Carbonsäureesterstrom, Leitung 20, und mindestens einem Auslass, Leitung 25,
- d) eine Reaktiv-Destillationskolonne 7 enthaltend eine Katalysatorzone 8 aufweisend einen Hydrolyse-Katalysator

mit einem Einlass 6 verbunden mit dem ersten Vorreaktor 1, einem Einlass verbunden mit dem zweiten Vorreaktor, Leitung 25, wobei die Katalysatorzone 8 zwischen einer unteren Rektifikationszone 9 und einer oberen Rektifikationszone 10 angeordnet ist,

- e) am Destillationskopf der Reaktiv-Destillationskolonne angeschlossene Leitung 22 zur Abführung der Kopffraktion oder als Purge,
- f) mit der die Kopffraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 führende Leitung 22 oder mit der oberen Rektifikationszone 10 oder dem Kondensationssystem der Reaktiv-Destillationskolonne 7 verbundene Leitung 21 zur Abführung von Destillat,
- g) am Destillationsfuß der Reaktiv-Destillationskolonne 7 angeschlossene Leitung 11 zum Abziehen der Bodenfraktion,
- h) eine Destillationskolonne 13, wobei die Leitung 11 zum Abziehen der Bodenfraktion der Reaktiv-Destillationskolonne 7 den Einlass bildet, an deren Destillationsfuß, Leitung 26, wässrige Carbonsäure abgezogen wird,
- i) Leitung 18, führend eine Fraktion wässriger Carbonsäure entnommen der unteren Rektifikationszone 14 der Destillationskolonne 13 oder eine Teilmenge der Leitung 26, wobei diese mit Carbonsäureester, Leitung 20, vermischt den Zufluss auf den zweiten Vorreaktor 19 bildet

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitung 18 zum Abziehen der wässrigen Carbonsäure aus der Destillationskolonne 13 vor Eintritt in den zweiten Vorreaktor 19 mit einer Leitung 20 führend einen weiteren Carbonsäureesterstrom verbunden wird.

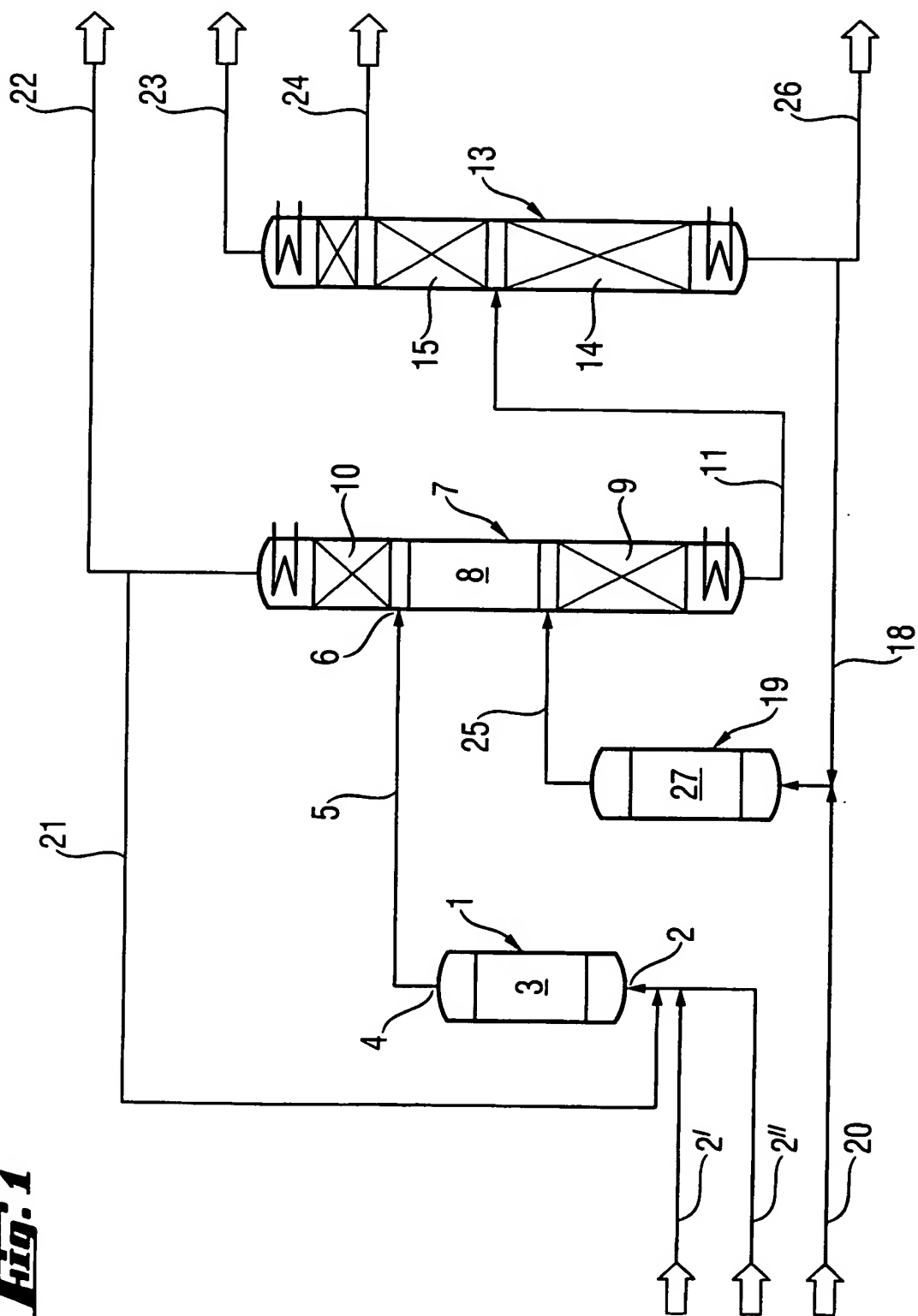
13. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die den nicht umgesetzten Carbonsäureester führende Leitung 21 von der Reaktiv-Destillationskolonne 7 mit der Einlassleitung 2 oder einem der beiden Prozeßzuläufen, Leitungen 2' und 2'', des ersten Vorreaktors 1, die diesen mit Carbonsäureester und Wasser speist, verbunden ist.

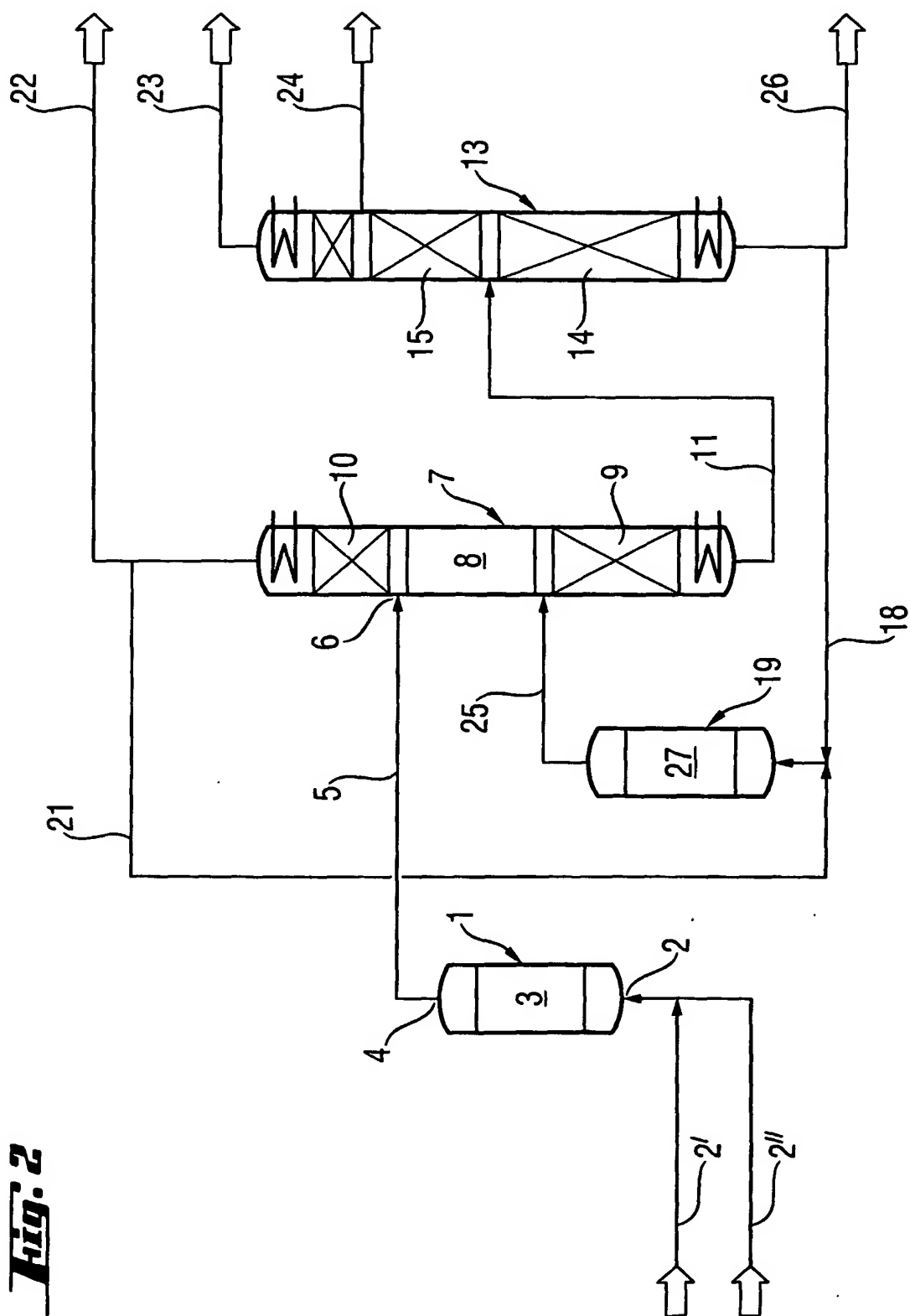
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitung 21 nicht umgesetzten Carbonsäureester der unteren Hälfte der oberen Rektifikationszone 10 der Reaktiv-Destillationskolonne 7 entnimmt.
15. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die den wässrigen Carbonsäurestrom führende Leitung 18 vor Eintritt in den zweiten Vorreaktor 19 mit der Leitung 21 verbunden ist, die zumindest teilweise die Kopffraktion oder eine Fraktion aus der oberen Rektifikationszone 10 oder des zugehörigen Kondensationssystems der Reaktiv-Destillationskolonne 7 führt.
16. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktiv-Destillationskolonne 7 einen Einlass 6 für den Zustrom aus dem ersten Vorreaktor 1 im oberen Drittel der Katalysatorzone 8 oder oberhalb der Katalysatorzone 8 und unterhalb der oberen Rektifikationszone 10 aufweist.
17. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktiv-Destillationskolonne 7 einen Einlass 6 für den Zustrom aus dem ersten Vorreaktor 1 unterhalb der Katalysatorzone 8 und oberhalb der unteren Rektifikationszone 9 oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 10 aufweist.
18. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktiv-Destillationskolonne 7 einen Einlass für die Leitung 25 vom zweiten Vorreaktor 19 unterhalb der Katalysatorzone 8 und oberhalb der unteren Rektifikationszone 9 oder im oberen Drittel der unteren Rektifikationszone 9 aufweist.
19. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse-Katalysatoren im

ersten Vorreaktor 1 oder zweiten Vorreaktor 19 unabhängig von einander Schüttungen eines festen Katalysators, in strukturierten Katalysatorpackungen fixiert oder in Rührwerken eingebracht oder aufgewirbelt sind.

5

20. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolyse-Katalysator in der Reaktiv-Destillationskolonne 7 eine Schüttung eines festen Katalysators, in strukturierten Katalysatorpackung
- 10 fixiert oder angeordnet auf den Böden sowie in den Ablaufschächten einer Bodenkolonne ist.

**Fig. 1**





**Fig. 3**